

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-110653

(43)Date of publication of application : 13.04.1992

(51)Int.Cl.

G01N 27/68

G01N 21/73

(21)Application number : 02-228134

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 31.08.1990

(72)Inventor : KOGA TADATAKA
OKUMOTO TOYOJI
YAMASHITA HIROMI
KAWACHI KATSUO
OKAMOTO YUKIO

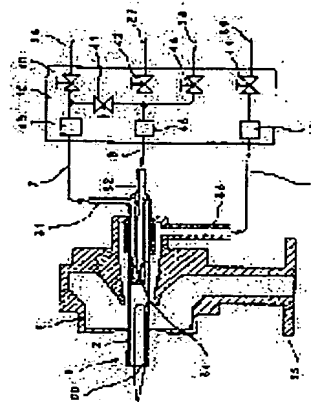
(54) METHOD FOR ANALYZING GAS SAMPLE USING PLASMA

(57)Abstract:

PURPOSE: To measure the component to be detected in a sample with high accuracy by introducing a gas having the same composition as the main component of a gas sample to be detected, which is introduced into the inner tube of a plasma torch, into an outer tube.

CONSTITUTION: Desulfurized air as an auxiliary gas is supplied into an outer tube 2. Air to be detected is supplied into an inner tube 34. A plasma flame 100 is formed with the jetted gas. The desulfurized air is supplied into the inner tube 34 through a flow path 36, and an obtained ion strength signal B is stored as the blank measured value. Only the standard air is introduced into the inner tube 34 as the central-part gas through a flow path 37, and the obtained ion strength signal T is stored as the measured standard sample value. Then, the desulfurized gas is supplied into the inner tube 34 as the central-part gas, and obtained ion strength signal B is stored. The air to be measured through a flow path 38 is further supplied into the inner

tube as the central-part gas, and the obtained ion strength signal (u) is stored as the measured unknown sample value. A calibration curve is corrected based on the measured values B and the measured value T which are obtained in the measuring cycle. The concentration of sulfur contained in the air to be detected is operated based on the data of the measured value (u).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-110653

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月13日

G 01 N 27/68
21/73

B 7529-2J
7621-2J

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全13頁)

⑮ 発明の名称 プラズマを用いた気体試料の分析方法

⑯ 特 願 平2-228134

⑰ 出 願 平2(1990)8月31日

⑱ 発 明 者 古 賀 正 太 佳 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑲ 発 明 者 奥 本 豊 治 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑲ 発 明 者 山 下 裕 己 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑲ 発 明 者 河 内 勝 男 茨城県勝田市市毛882番地 株式会社日立製作所那珂工場内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

プラズマを用いた気体試料の分析方法

2. 特許請求の範囲

1. 内管と外管を有するプラズマトーチによつてプラズマを形成し、このプラズマトーチに通いた気体試料中の不純物を分析する方法において、上記内管には被検気体試料を供給し、上記外管には上記被検気体試料と同じ主成分組成を有する気体を供給することを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

2. 請求項第1項記載の分析方法において、上記プラズマとしてマイクロ波誘起プラズマを用い、上記プラズマに基づくイオンを質量分析計で測定することを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

3. 請求項第1項記載の分析方法において、上記被検気体試料は空気又は窒素ガスであることを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

4. 請求項第1項記載の分析方法において、上記内管に上記被検気体試料として被検空気を導入し、既知量の被検成分を含む標準空気および上記被検成分を含んでいないブランク用空気の内、の少なくとも一方を、上記被検空気に代えて一時的に上記内管に導入することを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

5. 請求項第4項記載の分析方法において、上記被検成分は、硫黄、酸素、塩素、弗素、リン、アルミニウム、珪素の中から選択されたものであることを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

6. 内管と外管を有するプラズマトーチを用い、このプラズマトーチにマイクロ波電力を供給して上記外管および内管から噴出されるガスでプラズマを形成すること、上記内管に供給する気体と上記外管に供給する気体とは含有不純物を除いて同じ組成であることを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

7. 請求項第6項記載の分析方法において、上記

特開平4-110653 (2)

内管および外管に供給される気体は、両者共に空気又は窒素ガスであることを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

8. 内管と外管を有するプラズマトーチによつてプラズマを形成すること、上記内管には、被検空気、既知濃度の硫黄酸化物を含む標準空気および脱硫空気を選択的に供給すること、および上記外管には、上記被検空気および上記脱硫空気の内の一方を供給することを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。
9. 内管と外管を有するプラズマトーチを用いてプラズマを形成すること、上記プラズマを形成するためのガスとして上記内管と外管の両方に同じ被検試料ガスを導入すること、上記内管には一時的に既知量の被検成分を含む標準試料ガスを導入することを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。
10. 請求項第9項記載の分析方法において、上記内管に、上記被検試料ガスと主成分が同じであつて被検成分を含んでいないブランク測定用ガ

スを一時的に導入することを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

11. 内管とこの内管に同軸の外管を有するプラズマトーチによつてプラズマを形成すること、上記内管には、被検気体試料を導入路の途中において他の気体を混入することなく導入すること、上記外管には、上記被検気体試料を組成が実質的に同じ気体を導入することを特徴とするプラズマを用いた気体試料の分析方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、プラズマを用いた気体試料の分析方法に係り、特に内管と外管を有するプラズマトーチを用いてプラズマを形成し被検気体試料中の不純物を測定するに好適な分析方法に関する。

〔従来の技術〕

分析対象となる被検試料を測定するために、高温度のプラズマを導入することは、「原口：ICP発光分析の基礎と応用、第91～95頁（1985年講談社発行）」に示されている。この第1の従来例

では、プラズマ励起手段と発光分析計又は質量分析計を組合せた装置について説明されており、プラズマ励起手段としては高周波誘導結合プラズマ(ICP)の他にマイクロ波誘起プラズマ(MIP)が述べられている。

第2の従来例である特開平1-308300号公報は、マイクロ波プラズマ発生装置の具体例を示している。この第2の従来例では、試料が導入される内管とプラズマガスが導入される外管を備えた二重管のプラズマトーチに、導波管を介してマイクロ波電力を供給する構成を採用している。

第3の従来例である特開平2-110350号公報は、高純度ガス中の不純物元素をICPを用いて分析する方法を開示している。この従来例では、アルゴンプラズマトーチ炎に、ヘリウムや窒素の被検ガスをアルゴンガスで希釈した混合ガスを導入し、被検ガス中の不純物を発光分析又は質量分析で測定している。

〔発明が解決しようとする課題〕

上述した第1の従来例には、測定する試料の形

態として、還元気化法により気化したHsや、水素化合物発生法により気化したAs、Se、Sn、Geなどの測定が可能であることが示唆されている。しかし、気体試料の直接分析に関しては配慮されていない。また、第2の従来例には、放電管(プラズマトーチ)にネブライザを経てキャリアガスと共に試料ガスを導入する旨の示唆があるが、気体試料を直接分析することの開示がない。

一方、第3の従来例に示された方法は、ICPで形成されるアルゴンプラズマ炎に被検気体試料を導入するものであるため、被検気体試料をアルゴンガスによつて希釈しないとプラズマ炎が不安定になり、場合によってはプラズマ炎が消えてしまうという問題がある。また、高価なアルゴンガスを常時用いなければならないという問題もある。

本発明の目的は、被検気体試料をプラズマに直接供給しても、プラズマを不安定にすることがなく、結果として気体試料中の被検成分の高精度測定ができ気体試料の分析方法を提供することにある。

特開平4-110653(3)

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、内管と外管を有するプラズマトーチによつてプラズマを形成し、内管には被検気体試料を供給し、外管にはその被検気体試料と同じ主成分組成を有する気体を供給するようにしたことにある。

〔作用〕

内管と外管を有するプラズマトーチを用いた場合、プラズマは外管から噴出されるプラズマ形成補助ガスと内管から噴出される試料ガスとの混合された組成物によつて形成される。従つて、内管からと外管からの一方の気体の主成分組成が変われば、プラズマの状態が変わり、試料ガス中に不純物として含まれている被検成分の発光状態やイオン化状態が変化し、測定値が変動することになる。

本発明では、プラズマトーチの内管に導入する被検気体試料の主成分と同じ組成の気体を外管に導入するので、プラズマ炎を形成する気体全体の組成変化が実質的になく、プラズマ炎の安定状態

が保持される。従つて、被検気体試料中の被検成分（不純物成分）を高い正確度で測定することができる。

本発明に基づく望ましい実施例では、プラズマ励起手段としてマイクロ波誘起プラズマ(MIP)を用い、被検成分の検出手段として質量分析計を用いている。MIPは、アルゴンガスをいなくても容易にプラズマ炎を形成できるので、外管に供給するプラズマ形成補助ガスとして、内管に導入される気体試料の主成分組成に合致した各種の気体を採用することができる。

気体試料中の不純物成分を定量分析する場合には、気体標準試料を準備する必要があるが、被検成分の元素に対応する気体物質を、所定濃度となるように主成分気体を添加して標準試料を調製することができる。被検気体試料の主成分気体としては、空気（窒素と酸素の混合物）および窒素ガスが好適である。主成分気体に添加し得る気体物質としては、常温で気体状態の次のような物質を用いることができる。すなわち、H測定用として

H₂, H₂S, He測定用としてHe, B測定用としてBF₃, B₂F₆, C測定用としてCO, CO₂, N測定用としてN₂, NO₂, O測定用としてO₂, F測定用としてF₂, Ne測定用としてNe, Si測定用としてSiH₄, P測定用としてPH₃, S測定用としてH₂S, SO₂, COS, Cl測定用としてCl₂, Ar測定用としてAr, Ge測定用としてGeH₄, Kr測定用としてKr, Sn測定用としてSnH₄, Te測定用としてTeF₆, Xe測定用としてXeなどである。

空気の汚染の程度を調べることは半導体製造業などにおいて有効であるが、この場合は不純物成分として硼素(B), 弗素(F), 硫黄(S), 塩素(Cl), リン(P), アルミニウム(Al), 亜素(As)などが測定される。これらの成分は単独で、又は、これらの中から複数を選択して測定される。

空気が被検試料として扱われ、検出手段として質量分析計が用いられる場合には、空気中に安定に含まれている微量物質であるNe, He, Ar

などを校正用の物質として用いることができる。プラズマトーチの内管には、中心部ガスとして被検気体試料が導入されるが、不純物成分を定量分析するための既知濃度の被検成分を含む標準試料も一時的に内管に導入される。そして、被検気体試料が導入されたときの測定データと、標準試料が導入されたときの測定データを比較することによつて定量する。必要に応じて被検成分を含まない同一主成分組成の気体を内管に一時的に導入することによつてブランク測定値を得ることができる。

被検気体試料と同じ主成分組成の気体をプラズマトーチの外管に導入する場合には、被検気体試料を異なる主成分組成の気体によつて希釈することなく中心部ガスとして内管に供給できるので、希釈による感度低下を防止でき、極微量成分の高感度測定に有益である。

被検気体試料が空気である場合のように大量入手が可能な試料は、その試料自体をプラズマトーチの外管にプラズマ形成用補助ガスとして導入し

特開平4-110653 (4)

て用いるもよい。このようにすれば、ランニングコストを大幅に低減できる。この場合、常時得られる測定信号が被検空気によるものとなるが、標準空気や被検成分を含まない空気を内管に導入したときに得られる測定信号とは差が生ずるので、その差から被検成分の定量分析を行うことができる。

【実施例】

以下に本発明の実施例を図面を参照して説明する。ここに示す実施例は、プラズマ励起手段としてマイクロ波誘起プラズマ(MIP)を用い、検出手段として質量分析器(MS)を用いたMIP-MSにより被検気体試料としての空気を測定した例である。

第1図によつてMIP-MS分析装置の全体構成を説明する。

プラズマトーチ1は、石英等の耐熱性材料で形成されており、プラズマ100がトーチ1の内部からさらにその延長した部分に形成される。気体試料は中心部ガスとして供給され、プラズマ100

内部に導入されて熱的さらには場合によつては化学的に分解、解離、原子化およびイオン化される。

プラズマを形成するために必要な電力は、マイクロ波電源6より、マイクロ波キャビティ3に供給される。トーチ1およびキャビティ3等を含むMIP部4は質量分析器17への入口であるサンプリングコーン11との位置合わせのため、X、YおよびZ軸方向に微動可能である。このようなMIP部4の動きは位置制御ユニット5より制御される。

MIP部4には三種類のガスが供給される。流路7からは、プラズマトーチ1の外管から噴出され主としてプラズマを形成する役目を持つプラズマ形成用補助ガスが供給される。流路8からは、トーチ1の内管から噴出される中心部ガスが供給される。この中心部ガスもプラズマ形成に寄与する。流路9からは、トーチ1を冷却するための冷却ガスを供給する。これらの流路にどのようなガスを流すか選択すること及びガス各流量の制御は、流路制御部10においてなされる。

プラズマ100で生成されたイオンは、サンプリングコーン11より第1差動排気室20に取り込まれ、続いて引出し電極12により、第2差動排気室21に入り、加速電極13、初段イオンレンズ14および後段イオンレンズ15により、効率良く運ばれる。通常プラズマ100からは多数のフォトンが放射されているので、フォトンストッパ30を設けて、信号のバックグラウンドの低減を図っている。続いてイオンは、アパーチャー16を通り、最終差動排気室22に入り、質量分析器17により、特定の質量数のイオンだけが選別され、偏向電極18によりマルチプライヤ19に入射し、増幅されて電気信号に変換される。

加速電極13、初段イオンレンズ14、後段イオンレンズ15およびフォトンストッパ30は、イオンレンズ電源24より適正な電圧を供給されている。質量分析器17は、質量分析器制御部25より、透過させるイオンの質量数と質量数分解能を制御されている。すべての差動排気室20~22は、差動排気系23により真空中に排気され

ている。

マルチプライヤ19はパルスカウンティングのモードで用いられ、信号はディスクリミネータの機能を有するパルス増幅器26で波形整形され、カウンタ28を介して、制御演算部であるコンピュータ29に入り、質量数と対応したイオン数が計数される。パルス増幅器26には、パルスのレートメータ27を付属させておくことと便利である。コンピュータ29は、カウンタ28だけでなく、差動排気系23、質量分析器制御部25、イオンレンズ電源24、マイクロ波電源6、位置制御ユニット5および流路制御部10等の動作を制御している。

第1図の分析装置では四重極質量分析器を用いているが、質量分析器としては磁場掃引式、イオントラップ式、飛行時間式あるいはイオン・サイクロトロン・レゾナンス式等何でも良い。またパルスカウンティングモードではなく、イオン電流を計測するモードで測定しても良い。イオンレンズ群、フォトンストッパおよびイオンの真空系へ

特開平4-110653(5)

の導入部を図示の構造に限定されない。

第1図の分析装置の条件設定は、キーボード50の如き入力装置からコンピュータ29にオペレータが指示することにより行うことができ、それに基づいて各部の動作が制御される。質量分析器の如き検出部で得られた結果はコンピュータ29で演算処理され、CRT、プリンタ、記録計等を備えた出力装置52に出力して表示することができる。

流路制御部10は、各種のガス源に接続されている。被検気体試料加圧源58としては、測定すべき空気も分析装置に供給可能に送る圧縮装置が用いられる。この圧縮装置は測定すべき実験室に設置されている。所定濃度の SO_2 が混合されている標準空気は、ポンプ59で標準されるが、このような標準ガスポンプは測定すべき成分数や濃度に応じて適宜複数台準備される。ブランク測定の基準となる脱炭素空気もポンプ60で準備される。これらのガス供給源には流量調整器55、56、57がそれぞれ対応して付属される。補助ガス流

路36には、ポンプ60からの流路と圧縮装置58からの流路を選択的に流路制御部10に連通する切換バルブ62が設けられている。

被検空気源58はサンプルガス流路38を介して、標準空気ポンプ59は標準ガス流路37を介して、脱炭素空気ポンプ60は補助ガス流路36を介して、それぞれ流路制御部10に接続されている。サンプルガス流路38は途中で分岐され冷却ガス流路39として流路制御部10に接続される。

第2図は、第1図の分析装置のMIP部4および流路制御部10をさらに詳細に示した図である。プラズマトーチ1は二重管構造となっており、内管もしくは中心管34とそれを同軸状態で囲む外管2を備えている。マイクロ波電源6(第1図)からのマイクロ波電力は、導波管接続口35を連通されている導波管を通してマイクロ波キャビティ3に供給される。これに伴い、外管2から噴出されるプラズマ形成用補助ガスと内管34から噴出される中心部ガスとによつてプラズマ100が形成される。

流路制御部10に接続された補助ガス流路36からの脱炭素空気は、電磁バルブ40、流量コントローラ45、流路7を介して外管導入口31より外管2内に導入される。標準ガス流路37からの標準空気は、電磁バルブ42、流量コントローラ46および流路8を介して内管導入口32より内管34に導入される。サンプルガス流路38からの被検空気は、電磁バルブ43、流量コントローラ46および流路8を介して内管導入口32より内管34に導入される。この場合、電磁バルブ42と43は、一方が開いているときに他方が閉じられ、又一方が閉じているときに他方が開くようにコンピュータ29によつて動作制御される。

冷却ガス流路39からの冷却用空気は、電磁バルブ44、流量コントローラ47および流路9を介して冷却ガス導入口33よりキャビティ3内に導入され、プラズマトーチ2の外側を冷却する。第2図の流路制御部10では、バルブ40とコントローラ45を有する流路系と、バルブ42とコントローラ46を有する流路系の間に電磁バルブ

41を有する流路がバイパスされており、電磁バルブ41、42、43の内の1つを開くことにより、脱炭素空気と標準空気と被検空気の中の1つが選択的に内管34内に導入されて中心部ガスとなるように構成されている。

次に、第1図の分析装置において流路制御部10の接続状態を第2図のようにしたときの測定シーケンスの例を、第3図(a)および第3図(b)を参照して説明する。ここでは、具体的例示として空気中の硫黄(S)を測定する場合を説明する。硫黄が空気中の不純物として混入されるときの主たる形態は、 SO 、 SO_2 、 SO_3 等の硫黄酸化物である。従つて、標準空気には硫黄を SO_2 のガス状態で一定濃度となるように混合した空気を用いた。

第3図(a)の測定シーケンスを得るために、第2図の流路制御部10における電磁バルブ40を常時開(オン)にしておき、補助ガスとしての脱炭素空気を一定流量で外管2に供給する。一方、電磁バルブ41および42を閉(オフ)にしてお

特開平4-110653 (6)

き、電磁バルブ43を開(オン)にして被検空気を一定流量で内管34に供給し、外管2と内管34から噴出される気体によつてプラズマ炎100を形成しておく。

このように安定したプラズマ100が形成されている状態では、時間 $t_0 \sim t_1$ に示すような大きさのイオン強度信号 u が得られ、コンピュータ29の記憶部に記憶される。次に、時間 $t_1 \sim t_2$ の間でバルブ42と43を閉(オフ)の状態にし、同時にバルブ41を開(オン)の状態にすることにより、補助ガス流路36からの脱硫空気だけを内管34に供給する。内管34に導入されるガスは、被検空気から脱硫空気を変更されるが、プラズマ100を形成するガスの主成分組成には変化がないので、プラズマ100は安定しており、感度変化をもたらさない。この間に導入される中心部ガスには被検不純物である硫黄化合物が含有されていないので、得られるイオン強度信号 B はブランク測定値としてコンピュータ29の記憶部に記憶される。

このような測定サイクルは、時間 t_0 以降でも同様に繰り返される。コンピュータ29は、1つの測定サイクルで得られたブランク測定値 B および標準試料測定値 T に基づいて検量線を補正し、未知試料測定値 u のデータから被検空気中の硫黄含有濃度を演算し、結果を出力装置52に表示せしめる。一層正確な測定結果を得たい場合には、コンピュータ29は、隣り合った複数の測定サイクルで得られたブランク測定値 B 、標準試料測定値 T および未知試料測定値 u のそれぞれについて複数データの平均値を求め、それらの平均値を用いて被検不純物の含有濃度を演算し、結果を出力する。どのような演算を出力させるのかは、オペレータがキーボード50からコンピュータ29にあらかじめ指示しておくことができる。

第1図の分析装置を用いて実際の試料を測定する場合には、時間 $t_2 \sim t_3$ の間および $t_4 \sim t_7$ の間における標準試料の測定時に、イオン強度信号の大きさだけでなく、硫黄のイオンである S^+ のマススペクトルのピークを質量数が32である

時間 $t_2 \sim t_3$ の間では、バルブ41と43が閉(オフ)の状態にされ、バルブ42が開(オン)の状態にされる。これにより中心部ガスとして標準ガス流路37からの標準空気だけが内管34に導入される。この場合もプラズマを形成するガスの主成分組成には変化がないので、プラズマ100は安定した炎形成を継続する。この間に得られたイオン強度信号 T は、標準試料測定値としてコンピュータ29の記憶部に記憶される。

時間 $t_4 \sim t_5$ の間では、再びバルブ42と43が閉の状態にされ、バルブ41が開の状態にされて脱硫空気だけが中心部ガスとして内管34に供給される。この間に得られたイオン強度信号 B もコンピュータ29の記憶部に記憶される。次いで、時間 $t_6 \sim t_7$ の間では、バルブ41と42が開の状態にされ、バルブ43が閉の状態にされてサンプルガス流路38からの被検空気だけが中心部ガスとして内管に供給される。そして、得られたイオン強度信号 u が未知試料測定値としてコンピュータ29の記憶部に記憶される。

ことを装置が読取るように、質量数および信号強度の両者の校正が行われる。

第3図(a)では、単一元素の測定例だけを説明したが、標準試料気体および被検成分を含まない気体を準備し、質量分析器17による検出条件を複数成分検出用に設定することにより、被検試料中の複数種の不純物成分を測定することができる。

次に、第2図のような流路接続状態を利用して被検気体試料を測定する場合のもう1つの測定シーケンスの例を第3図(b)を参照して説明する。第3図(b)の測定シーケンスを行う際には、第1図のガス供給源系における被検空気用圧縮装置58と脱硫空気ポンプ60を交換し、サンプルガス流路38に脱硫空気が供給されるように接続し、補助ガス流路36に被検空気が供給されるように接続しておく。

第3図(b)および第2図において、補助ガス流路36からの被検空気を、電磁バルブ40および流量コントローラ45を介して、外管2に常に

特開平4-110653(7)

一定流量供給し続ける。一方、電磁バルブ42および43を閉(オフ)の状態にしておき、電磁バルブ41を開(オン)の状態にして補助ガス流路36からの被検空気だけを流量コントローラ46を介して一定流量で内管34に供給しておく。これにより、外管2と内管34から噴出される気体によつてプラズマ炎100を形成する。だから、時間 $t_0 \sim t_1$ の間では、イオン強度信号 u が得られ、この信号は未知試料測定値としてコンピュータ29の記憶部に記憶される。

時間 $t_1 \sim t_2$ の間では、バルブ41と42が閉(オフ)の状態にされ、バルブ43が開(オン)の状態にされる。そのため、サンプルガス流路38からの脱硫空気だけがバルブ43および流量コントローラ46を経て内管34に供給される。この間に得られたイオン強度信号 B は、ブランク測定値としてコンピュータ29の記憶部に記憶される。

時間 $t_2 \sim t_3$ の間では、バルブ41と43が閉の状態にされ、バルブ42が開の状態にされる。

$t_3 \sim t_4$ の間に標準試料測定値 T が得られ、時間 t_4 以降で未知試料測定値 u が得られる。

第3図(b)の測定シーケンスによれば、被検空気がプラズマ形成用補助ガスとしてトーチ1の外管2に常に供給されるので、中心部ガスとして被検不純物を含まないブランク測定用気体を内管34に供給したときにも、イオン強度信号が零にはならず少し浮いているが、信号処理の際に各信号の大きさの差が求められるので、定量分析の際の障害にはならない。被検気体試料が空気の場合には、中心部ガスよりも一桁程度多量にプラズマ形成用補助ガスが消耗される点を考慮すれば、そのような補助ガスとマテ被検空気を用いることはランニングコストを低減できるという効果をもたらす。

第4図および第5図には、第1図における流路制御部10内の流路接続構成を、第2図のものと異なるように変更した場合の測定シーケンスの変形例をそれぞれ示す。

第4図(a)は変形例の一構成を示し、第4図

これによりバルブ42および流量コントローラ46を経て標準ガス流路37からの標準空気だけが中心部ガスとして内管34に導入される。この間に得られたイオン強度信号 T は、標準試料測定値としてコンピュータ29の記憶部に記憶される。

時間 $t_3 \sim t_4$ の間では、バルブ42と43が閉の状態にされ、バルブ41が開の状態にされる。これによりバルブ41および流量コントローラ46を経て補助ガス流路36からの被検空気だけが中心部ガスとして内管34に導入される。この間に得られたイオン強度信号 u が、未知試料測定値としてコンピュータ29の記憶部に記憶される。

このような測定サイクルが時間 t_4 以降でも同様に繰り返される。コンピュータ29は、記憶されているブランク測定値 B 、標準試料測定値 T に基づいて、あらかじめ準備されている検量線を補正し、未知試料測定値 u のデータから被検空気中の硫黄含有濃度を演算し、結果を出力装置52に表示せしめる。次の測定サイクルでは、時間 $t_4 \sim t_5$ の間にブランク測定値 B が得られ、時間

(b)はその測定シーケンスを示す。第4図(a)における補助ガス流路36、標準ガス流路37、サンプルガス流路38および冷却ガス流路39は、第2図の場合と同様にそれぞれ対応する気体供給源に接続されている。流路36、37、38は点65において1つの流路に統合され、さらに点66において流路7と流路8に分岐されている。外管導入口31に通じている流路7は流量コントローラ45を備え、内管導入口32に通じている流路8は流量コントローラ46を備えている。コントローラ45の流量は、コントローラ46の流量より大となるよう所定の比率に設定される。冷却ガスの流量は流路コントローラ47により一定流量となるように制御される。

第4図(b)に示すように、時間 $t_0 \sim t_1$ の間では、電磁バルブ43が開の状態にされ、電磁バルブ40と42が閉の状態にされる。だから内管34と外管2からは、共にサンプルガス流路38から供給される被検空気が噴出され、プラズマ炎100を形成する。この間に得られたイオン強

特開平4-110653(8)

度信号 u が、未知試料測定値としてコンピュータ 29 の記憶部に記憶される。

時間 $t_1 \sim t_2$ の間では、バルブ 42 と 43 が閉の状態にされ、バルブ 40 が開の状態にされる。それ故、補助ガス流路 36 からの脱炭素空気が、内管 34 と外管 2 の両方に供給される。この間に得られたイオン強度信号 B が、ブランク測定値として記憶される。

時間 $t_2 \sim t_3$ の間では、バルブ 40 と 43 が閉の状態にされ、バルブ 42 が開の状態にされる。このときには、標準ガス流路 37 からの一定量の SO_2 を含んだ標準空気が、内管 34 と外管 2 の両方に供給される。この間に得られたイオン強度信号 T が、標準試料測定値として記憶される。

時間 $t_3 \sim t_4$ の間では、バルブ 40 と 42 が閉の状態にされ、バルブ 43 が開の状態にされる。内管 34 と外管 2 の両方に被検空気が供給され、得られたイオン強度信号 u が、未知試料測定値として記憶される。

このような測定サイクルが時間 t_4 以降でも繰

り返され、時間 $t_4 \sim t_5$ でブランク測定値 B が、時間 $t_5 \sim t_6$ で標準試料測定値 T が、時間 t_6 以降で未知試料測定値 u が得られる。だからコンピュータ 29 は、これらの測定値に基づいて被検空気中の不純物硫黄化合物の濃度を演算し、結果を出力装置 52 に表示せしめることができる。

第5図(a)は流路制御部10の変形例の他の構成を示し、第5図(b)はその測定シーケンスを示す。第5図(a)における補助ガス流路36およびサンプルガス流路38には、被検空気が供給される。すなわち、第1図のガス供給源系における切換バルブ62が圧縮装置58側に切り換えられ、補助ガス流路36、サンプルガス流路38および冷却ガス流路39に被検空気を供給する。

補助ガス流路36からの被検空気は、電磁バルブ40および流量コントローラ45を介してトーチ1の外管2に供給される。サンプルガス流路38からの被検空気は、電磁バルブ43および流量コントローラ46bを介して内管34に供給される。冷却ガス流路39からの空気は、バルブ

44および流量コントローラ47を介してキャビティ3に供給される。標準ガス流路37からの既知濃度の SO_2 を含む標準空気は、電磁バルブ42および流量コントローラ46aを介して内管34に供給できるように構成されている。

第5図(b)において、時間 $t_0 \sim t_1$ は予備段階である。バルブ40、43、44は常に開状態にしておく。時間 $t_0 \sim t_1$ の間では、バルブ42が閉の状態にされ、トーチ1の外管2および内管34の両方に被検空気が供給されてプラズマ100を形成している。

時間 $t_1 \sim t_2$ の間では、バルブ42も開状態にされる。これにより流路8を経てトーチ1の内管34には、サンプルガス流路38からの被検空気と標準ガス流路37からの標準空気の混合気体が導入される。この間、流量コントローラ46aおよび46bは動作制御されて、被検空気と標準空気の流量の和が中心部ガスの流量として適した一定の値になるように調整する。

時間 $t_2 \sim t_3$ の間では、バルブ42が閉じた

状態にされ、被検空気だけが中心部ガスとして内管34に供給される。時間 $t_3 \sim t_4$ の間の動作は、 $t_1 \sim t_2$ の間と同じである。時間 $t_2 \sim t_3$ の間および時間 t_4 以降に得られる被検空気のイオン強度信号が、時間 $t_1 \sim t_2$ の間および時間 $t_3 \sim t_4$ の間で得られる標準空気と被検空気の混合物のイオン強度信号と比較されて、被検空気中の不純物成分の含有量が算出される。

第5図のような測定シーケンスによればブランク測定を行わないので、定量精度が前述した例よりは低下する。しかしながら、バルブ40、43および44を除去しても測定が可能となるので、流路制御部10の構成を単純化できる。

第1図の流路制御部10において、第2図、第4図(a)および第5図(a)のように用いられる流路コントローラとしては、マスフローコントローラが好適である。

標準ガス中に含まれる被検元素を、ガス状ではなく、固体の微粒子として、キャリアガスを用いて、中心部ガスに供給することも可能である。プ

特開平4-110653(9)

ラズマ100の温度、軸方向の長さ、流速にも依存するが、粒径 $\phi 1\mu\text{m}$ 程度以下であれば、十分分解、解離さらにイオン化することが期待できる。この微粒子の中に被検元素を含ませておき、キャリアガスにて一定量の微粒子と、中心部ガスに供給することにより、標準ガスとして用いることも可能である。

乾燥大気中には、数多くの元素が含まれており、特に不活性ガス、Ar, Ne, He, KrおよびXeは校正用の元素として用いることができ、安価な標準ガスとして用いることができる。

上述した実施例では、1つの標準ガスで信号強度と質量数の両方を校正するが、各々に別のガスを用いてもよい。あるいは標準ガス中に含ませる元素として、被検元素とは異なる元素を選ぶことも可能である。この場合、質量数の校正のために比較的質量数の近い元素を選び、信号強度に関し両元素の分子からの解離ポテンシャルおよびイオン化ポテンシャルの差およびプラズマの温度からのイオン化効率の差を予め求めておけば、校正す

ることが可能である。

第6図(a)を用いて、質量数の校正法を説明する。質量数の校正は、コンピュータ29より質量分析器制御部25を介してコントロールされる。第6図(a)の例では、低質量、中間の質量および高質量の3点を用いて校正している。元素としてLi, In, Pbを選んでおり、これらの元素を含むサンプルをプラズマ1に導入する。校正質量数は、7, 115および208である。四重極質量分析器を用いる場合には、コンピュータ29より直流電圧を質量分析器制御部25に供給することにより、質量分析器17を通過するイオンをコントロールすることができる。校正する関数としては、1次式、2次式等の多項式等がよく用いられる。校正する点数は、3点に限らず、2点でも良いし、4点以上でも良い。

今までの例は、質量分析法を用いたが、発光分光法を用いても同様に測定することができる。

第6図(b)を用いて、発光分光法を用いる場合の波長校正法を説明する。校正用光源として、

水銀ランプを用い、Hgの輝線である194.163nm, 253.652nm, 296.728nm, および404.656nmを用いる。波長制御は、コンピュータより波長制御を介して分光器の設定波長をコントロールする。波長駆動にパルスモータを用い、制御信号はパルス数で表現する。校正用光源は、水銀ランプのように分析用光源であるプラズマ以外の副光源を用いてもよいし、プラズマからの発光を用いてもよい。

標準ガスの中に、目的の元素を室温にてガス状態にて添加することが困難な場合もある。室温にて液体または固体の状態で存在する分子については、温度を制御して、蒸気圧を制御し、トーチに導入することも可能である。この場合測定元素の範囲は、表1に停まらず、より広範囲の選択が可能となる。

第7図(a)~(e)に、第3図(a)で示した測定における、質量数スキヤン法の一例を示す。第7図(a)~(c)は1元素測定の場合、(d)と(e)は多元素の一例としての2元素測定の場

合を示す。(a)は、測定元素の質量数 m_1 の質量分析器17を設定し続けておき、ブランク試料($t_1 \sim t_2$ および $t_3 \sim t_4$)、標準試料($t_2 \sim t_3$) およびサンプル($t_4 \sim t_5$)の設定質量数の元素をモニタする測定法を示す。設定質量のドリフト等による質量数ずれによる定量精度の悪化を防ぐために、定期的に、例えば測定ルーチン開始前すなわち t_1 の少し前や、 t_3 の少し前に、 m_1 の付近の質量数をスキヤンし、 m_1 ピークを検知し新しいピーク位置に設定する。

第7図(b)の例では、特定質量数に固定せずに、常にスキヤンを繰り返し、質量スペクトルのピーク強度より定量測定する方法を示す。この方法では、常にバックグラウンド補正をすることができ、かつ質量数の校正も容易に実行できるが、取り込める信号量は第7図(a)に比べ低下する。

第7図(c)の例は、基本的には(b)と同じであるが、一度の測定の内に複数回スキヤンしてデータを取り込むことにより、信号が時間的に変動している場合に対応することができる。また複

特開平4-110653 (10)

数個のデータが得られるため、統計処理を実行することができる。

第7図(d)の例は、(a)の例を複数元素にしたものである。 m_1 と m_2 の2つの質量数のイオンを交互に測定する。 t_1 の少し前および t_2 の少し前に、質量数を校正するために、 m_1 と m_2 の前後をスキヤンしている。

第7図(e)の例は、(b)の例を複数元素にしたものである。(d)と(e)の例は、3元素以上についても同様である。

発光分析法の場合と、スキヤン法は同様であり質量数が波長に変わるだけである。

〔発明の効果〕

本発明によれば、被検気体試料を主成分組成の異なる他の気体と混合せずにプラズマに供給することが可能であり、被検成分の高精度測定が可能となる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例であるMIP-MS分析装置の全体システムの概略構成を示す図、第

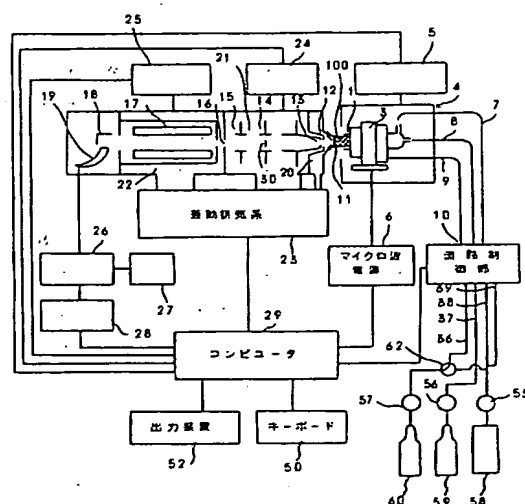
2図は第1図の装置におけるMIP部と流路制御部の詳細構成を示す図、第3図(a)および第3図(b)は第2図の流路構成を用いた場合の測定シーケンスの例を示す図、第4図(a)は第1図における流路制御部内の流路接続構成の変形例を示す図、第4図(b)は第4図(a)の測定シーケンスを示す図、第5図(a)は第1図における流路制御部内の流路接続構成の他の変形例を示す図、第5図(b)は第5図(a)の測定シーケンスを示す図、第6図(a)は質量数の校正法を説明するための図、第6図(b)は発光分光法を用いる場合の校正法を説明するための図、第7図(a)～第7図(e)は質量数スキヤン法を説明するための図である。

1…プラズマトーチ、2…外管、3…マイクロ波キャビティ、4…MIP部、7～9…流路、10…流路制御部、17…質量分析器、29…コンピュータ、34…内管、35…導波管接続口、36～39…流路、40～44…電磁バルブ、45～47…流量コントローラ、50…入力装置、52

…出力装置、100…プラズマ。

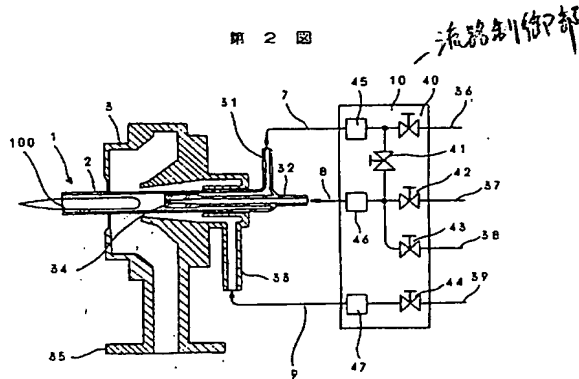
代理人 井理士 小川勝男

第1図

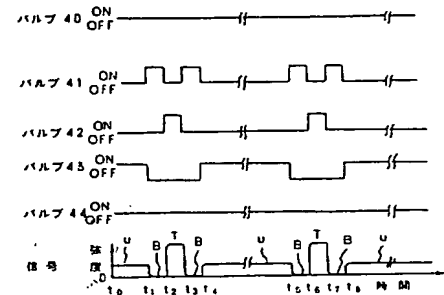


特開平4-110653 (11)

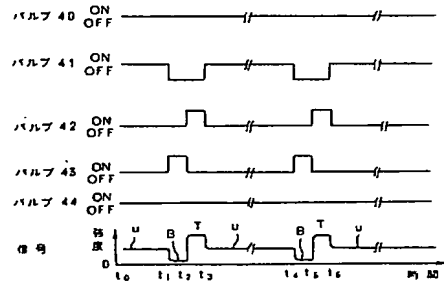
第 2 図



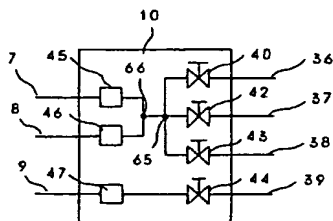
第 3 図(a)



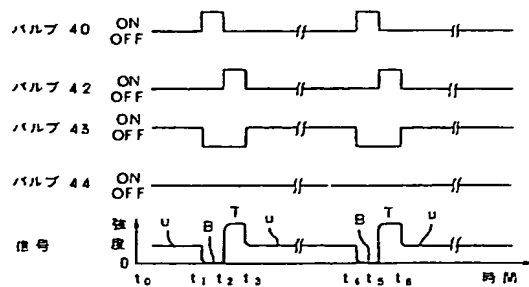
第 3 図(b)



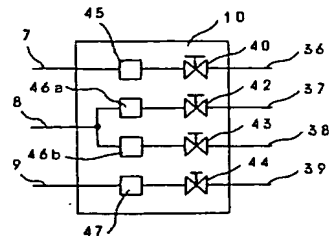
第 4 図(a)



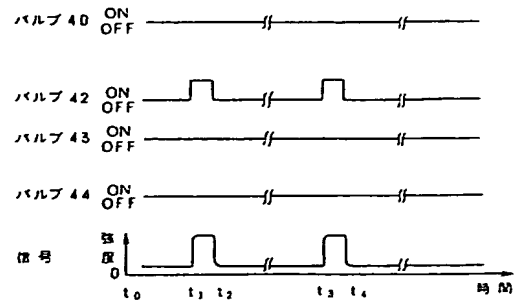
第 4 図(b)



第 5 図(a)

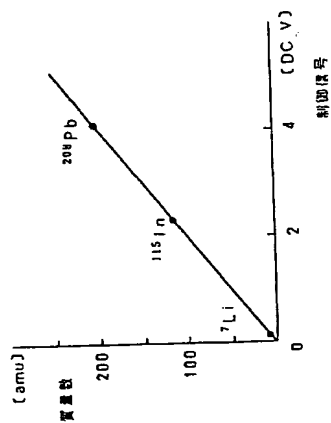


第 5 図(b)

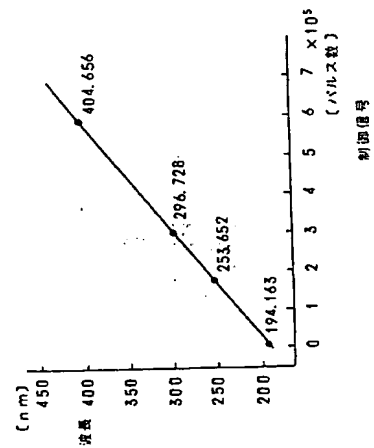


特開平4-110653 (12)

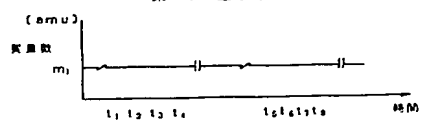
第 6 図 (a)



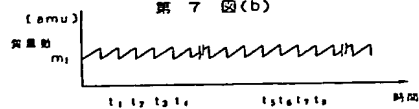
第 6 図 (b)



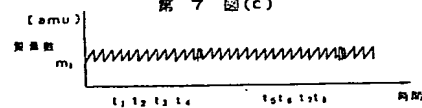
第 7 図 (a)



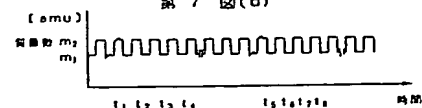
第 7 図 (b)



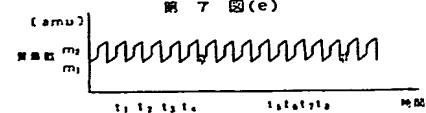
第 7 図 (c)



第 7 図 (d)



第 7 図 (e)



特開平4-110653(13)

第1頁の続き

②発 明 者 岡 本 幸 雄 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内